

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 2 of 2

File: DWPI

Aug 1, 1979

DERWENT-ACC-NO: 1979-66935B

DERWENT-WEEK: 197937

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsns. - contg. amine hardener and reaction prod. of tri:
(dimethylaminomethyl)phenol and polyisocyanate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

MITC

PRIORITY-DATA: 1978JP-0003317 (January 18, 1978)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	<u>JP 54097699 A</u>	August 1, 1979		000	
<input type="checkbox"/>	<u>JP 83050654 B</u>	November 11, 1983		000	

INT-CL (IPC): C08G 18/32; C08G 59/56

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54097699A

BASIC-ABSTRACT:

Epoxy resin compsn. comprise (a) epoxy resin, (B) amine hardeners and (C) the reaction prod. of (1) tris(dimethylaminomethyl)phenol and (2) polyisocyanates. The compsns. are quick-drying.

Pref. (A) (e.g. bisphenol A type epoxy resin or novolak type epoxy resin has a mol wt. of 200-1000, (B) includes polymethylenediamine, polyethylenediamine and triethylene-tetramine. The reaction ratio of (1) to (2) is 0.6-2.0 pref. 0.8-1.5 in phenolic OH gp./isocyanate gp. For the reaction of (1) and (2), it is desirable to use a diluent such as benzene, toluene, cumene or chlorobenzene. The blending ratio of (A) to (B) is 0.5-0 in epoxy gp. of (A)/amino gp. active hydrogen of (B).

The amts. of (C) used are 0.1-2.5 in amino gp. to 1 mole of epoxy gp. of (A). Additives such as inorganic fillers, phenol resins, petroleum resins, pigments, etc. may be included.

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN AMINE HARDEN REACT PRODUCT TRI PHENOL POLY ISOCYANATE

ADDL-INDEXING-TERMS:

DI METHYLAMINO METHYL AMINOMETHYL

DERWENT-CLASS: A21 A60

CPI-CODES: A05-A01B; A08-D03; A08-D04;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0035 0224 0226 1277 1282 1373 1601 1989 2020 2208 2211 2295 2299 2507 2585

Multipunch Codes: 011 02& 140 157 199 220 221 226 231 259 273 305 308 311 332 335 336 341 398
400 44& 473 575 583 589 720

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L3: Entry 1 of 2

File: JPAB

Aug 1, 1979

PUB-NO: JP354097699A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54097699 A
TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: August 1, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KINOSHITA, TATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI PETROCHEM IND LTD

APPL-NO: JP53003317

APPL-DATE: January 18, 1978

US-CL-CURRENT: 528/120

INT-CL (IPC): C08G 59/56

ABSTRACT:

PURPOSE: To accelerate curing of an epoxy resin and to improve thermal aging resistance of the cured product, by adding the reaction product of tris(dimethylaminomethyl)phenol with a polyisocyanate, as a curing accelerator together with an amine curing agent, to the resin.

CONSTITUTION: An epoxy resin composition comprising (A) an epoxy resin (pref. MW=200~1,000), (B) an amine curing agent, e.g. triethylenetetramine, etc., and (C) the reaction product of tris(dimethylaminomethyl)phenol with a polyisocyanate, wherein the ratio of the phenolic OH to NCO is preferably 0.6~2 and the molar ratio of the amino group of (C) to the epoxy group of (A) is preferably 0.1~2.5.

COPYRIGHT: (C)1979, JPO&Japio

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—97699

⑪Int. Cl.²
C 08 G 59/56

識別記号 ⑬日本分類
26(5) K 21

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)8月1日
7823—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮エポキシ樹脂組成物

4号

⑯特 願 昭53—3317

⑰出 願 昭53(1978)1月18日

⑱発 明 者 木下立雄

山口県玖珂郡周東町千束230番

⑲出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2
番5号

⑳代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) エポキシ樹脂(A)、アミン硬化剤(B)およびトリス(ジメチルアミノメチル)フェノールとポリイソシアネートとの反応物(C)を混合してなるエポキシ樹脂組成物。
- (2) (C)成分として、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールとジイソシアネートの反応物を用いる特許請求の範囲(1)記載の組成物。
- (3) (C)成分として、フェノール性水酸基とイソシアネート基の比が0.6ないし2.0の割合となるように反応させたものを用いる特許請求の範囲(1)又は(2)記載の組成物。
- (4) (C)成分のアミノ基と(A)成分のエポキシ基のモル比が0.1ないし2.5の割合になるように(C)成分を混合してなる特許請求の範囲(1)ないし(3)何れか記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、速硬化性のエポキシ樹脂組成物に関する。

エポキシ樹脂をアミン硬化剤で硬化させる場合、硬化反応を早くしたり、室温以下の温度で硬化させたりするために、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(以下DMP-30と略称する)のような硬化促進剤が使用される。使用するエポキシ樹脂やアミン硬化剤の種類によつては、DMP-30では未だ硬化促進作用が充分と言えない場合があり、一層有効な硬化促進剤の開発が望まれていた。例えばアミン硬化剤として分子量が数千から数万に及ぶジアミンを用いる場合には、DMP-30を併用しても常温での硬化時間が長すぎるといふ欠点があつた。

一方、エポキシ樹脂の硬化剤として、DMP-30とイソシアネートの反応物が使用できることは特開昭51-129500号公報に示されている。該反応物の作用は、エポキシ樹脂の常

温硬化を防止し、長期保存を可能とするものである。従つて該反応物は、DMP-30に比較して一層エポキシ樹脂の硬化を遅延させる効果を有するものであつた。

ところがエポキシ樹脂とアミン硬化剤の併用系において、とくにDMP-30とポリイソシアネートの反応物を添加すると、DMP-30を添加する場合より一層硬化が促進されるという意外な現象が見出された。このような事実は、前記併用系における該反応物の作用と、該公報技術における該反応物の作用とが明らかに異なるものであることを予想させるものである。

従つて、本発明の目的は、エポキシ樹脂のアミン硬化剤による硬化系において、DMP-30添加系より一層硬化速度の高められた硬化系を提供するものであつてその要旨は、エポキシ樹脂(A)、アミン硬化剤(B)およびDMP-30とポリイソシアネートの反応物(C)を混合してなるエポキシ樹脂組成物である。

本発明で用いるエポキシ樹脂(A)は、1分子中に反応性に富むエポキシ基を2個以上有するもので

ジ、分岐ポリエチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、メントレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、m-キシリレンジアミン、テトラクロール-p-キシリレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、ベンジジン、4,4'-チオジアニリン、ジアニジン、2,4-トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、メチレンビス(o-クロルアニリン)、ビス(3,4'-ジアミノフェニル)スルホン、2,6-ジアミノピリジン、4-クロール-o-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミンなどを例示することができる。また長鎖ジオール、例えばポリプロピ

特開昭54-97699(2)

アツて、脂肪族系、脂環族系あるいは芳香族系の何れの化合物であつてもよい。

具体的にはビスフェノールAとエピクロロヒドリンから誘導されるビスフェノールA系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ポリヒドロキシベンゼン系エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸などのカルボン酸類とエピクロロヒドリンから誘導されるエポキシ樹脂、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、メチルエピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、あるいはこれらの混合物などを例示することができる。これらエポキシ樹脂の分子量は任意であるが、通常は約200ないし約1000程度であることが好ましい。

アミン硬化剤(B)としては、脂肪族、脂環族又は芳香族のポリアミンであることが好ましく、また分子中にアミノ基以外の官能基を含有するものであつてもよい。具体的には、ポリメチレンジアミ

レングリコール、ポリエチレン・ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンジオール、ポリエステルジオールなどと、ジイソシアネート、例えば(C)成分の合成に利用しうる後記するものとから誘導されるポリウレタンを骨格とし、両末端にアミノ基を有する高分子量ジアミンであつてもよい。このようなポリウレタンジアミンの具体例は、特公昭45-2196号、特公昭45-34155号、特開昭49-95908号などの各公報に開示されている。とくにこのようなポリウレタンジアミンとして分子量5000ないし25000程度のものを用いた場合には、(C)成分との組合せにおいて硬化が促進されるのみならず、硬化物の耐熱老化性が改良されるという効果も見られる。

本発明の組成物の(C)成分としては、DMP-30とポリイソシアネートの反応物が用いられる。ポリイソシアネートは、ジイソシアネート、トリイソシアネート、テトライソシアネートなどであり、とくにジイソシアネートが好適であり、例えば、

ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネートなどを例示することができる。DMP-30は純品を用いる必要はなく、例えばビス(ジメチルアミノメチル)フェノールを少量含有するものであつてもよい。DMP-30とポリイソシアネートの反応比率としては、フェノール性水酸基/イソシアネート基の比率が0.6ないし2.0、とくに0.8ないし1.5の範囲となるようにするのが好ましい。この比が小さいと生成物が高分子になり易く、エポキシ樹脂等との相溶性が低下するため硬化促進の効果が小さい。またこの比が大きくなるとやはり硬化促進の作用が小さくなる。DMP-30とポリイソシアネートの反応は、無触媒でただ単に

1モルに対し、(C)成分中のアミノ基の割合が0.1ないし2.5になるように(A)、(B)成分に混合することが好ましい。

本発明の組成物には、さらに各種添加剤が配合されていてもよい。例えば、金属粉、シリカ、酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、タルク、クレイ、アルミナホワイト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、軽石粉、アスベスト、ケイ素土、ガラス繊維、雲母、二硫化モリブデン、カーボンブラック、グラファイト、リトボンのような無機充填剤、フェノール樹脂、石油樹脂、フタル酸エステル、顔料などの添加剤を使用してもよい。また他のエポキシ樹脂硬化促進剤、例えば、アルコール類、フェノール類、水等を併用することもできる。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

参 考 例

DMP-30とトリレンジイソシアネートを、ベ

混合するだけに起こるが、反応が激しいため、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチレンジクロリド、クロルベンゼン、メチルイソブチルケトン、ジブチルフタレートなどの希釈剤を用いて行う方が好適である。このような反応によつて得られる生成物は必ずしも1種類ではなく、その構造は未知であるが、赤外線吸収スペクトル、マッススペクトル、NMR分析の結果、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とトリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの水酸基の間でウレタン結合を形成し、両者が結合している化合物が主成分であると推定される。これら反応生成物は、希釈剤を含有したまま、あるいは希釈剤を取り除いて使用することができる。また抽出等の手段により反応生成物の一部を単離して使用することもできる。

エポキシ樹脂(A)とアミン硬化剤(B)の配合割合は、(A)成分中のエポキシ基/(B)成分中のアミノ基活性水素の比率が0.5ないし2.0であることが好ましい。また前記(C)成分は、エポキシ樹脂(A)のエポキシ基

ンゼン中、80℃で10時間反応させた。脱溶媒して目的生成物を得た。水酸基とイソシアネート基の比率と生成物の性状との関係を表1に示す。

表 1

生成物	OH/NCO	性 状	アミノ基当量*
1	0.8	黄色固体	156
2	1.1	黄色粘性液	148
3	1.5	黄色粘性液	134

* エタノール中、ブロムクレゾールグリーン指示薬を用い、0.1N塩酸エタノール溶液で滴定し求めた。

実施例1、比較例1～2

トリエチレンテトラミン1gとエポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ社エポミツクR-140)8gおよび表1記載の生成物2を混合し、室温におけるゲル化時間を調べた。比較のため、上記生成物2の代りにDMP-30を用いた場合(比較例1)、および何も添加しなかつた場合(比較例2)についても同様の検討を行った。結果を表2に示す。

表 2

	添加剤	50phr [*]	70phr [*]
実施例1	生成物2	70min	60min
比較例1	DMP-30	115min	ゲル化せず
# 2	—	335min	

(共通条件) トリエチレンテトラミン1g

エポキシ樹脂8g

(注) * phrはエポキシ樹脂に対する重量部

実施例 2

特開昭49-95908号記載の方法に従い、ポリプロピレングリコール(分子量3000)とヘキサメチレンジイソシアネートをNCO/OH=1.7の割合で反応させた後に得た分子量8200のポリウレタンジアミン12gとエポキシ樹脂(三井石油化学エポキシ社エポミックR-140)1gおよびエタノール10mlの混合液に表1記載の生成物1、2、3を各々変量して混合し、50℃におけるゲル化時間を調べた。結果を表3に示した。

表 3

	添加剤	35phr [*]	70phr [*]	95phr [*]
実施例2	生成物1	125min	100min	90min
#	# 2	125	75	65
#	# 3	125	110	110
比較例3	TDI+フェニルイソシアネート反応物	485	520	—
# 4	TDI+ジメチルアミノメチルフェノール反応物	600	—	—
# 5	DMP-30	150	125	175

(共通条件) 高分子量ジアミン12g、エポキシ樹脂1g
エタノール10ml、反応温度50℃

(注) * phrはエポキシ樹脂に対する重量部

実施例3、比較例6

実施例2で用いたポリウレタンジアミン20g、エポキシ樹脂(エポミックR-140)1.9gおよび表1の生成物2を混合し、JISA 5757に従ってタックフリータイムを調べた。また生成物2の代わりにDMP-30を用いた場合についても同様にテスト

比較例 3

参考例でトリレンジイソシアネートの代わりにフェニルイソシアネートを用い、OH/NCO比1.1で合成した生成物は白色針状結晶体であつた。このものはIR、MS、NMR分析の結果、N-フェニル-N,N'-ジメチルウレアであることが確認された。実施例2と同様にゲル化時間を測定した結果を表3に示した。

比較例 4

参考例でDMP-30の代わりにジメチルアミノメチルフェノールを用いOH/NCO比1.1で合成した生成物は黄色固体であつた。実施例2と同様にゲル化時間を測定した結果を表3に示した。

比較例 5

実施例2で表1の生成物の代わりにDMP-30を用いた。結果を表3に示した。

した。結果を表4に示す。

表 4

	添加物	60phr [*]	95phr [*]
実施例3	生成物2	33hr	26hr
比較例6	DMP-30	40	—

(共通条件) 高分子量ジアミン20g

エポキシ樹脂1.9g

実施例4、比較例7

特開昭49-95908号記載の方法に従い、ポリプロピレングリコール(分子量3000)とヘキサメチレンジイソシアネートをNCO/OH=1.4の割合で反応させた後に誘導された分子量13100のポリウレタンジアミン30g、エポキシ樹脂(エポミックR-140)1.8gおよび表1の生成物2を1.2g混合し、室温で14日間硬化させて得た厚さ約2mmのシートについて、JISK 6301に従い耐熱老化試験を行つた。比較のため上記生成物2の代わりにDMP-30を0.9g用いた場合についても同様に行つた。結果を表5に示す。

表 5

	実 施 例 4			比 較 例 7		
	150% モジュラス	破断点応力	破断点伸び	150% モジュラス	破断点応力	破断点伸び
老化前	2.8Kg/cm ²	6.9Kg/cm ²	330%	2.0Kg/cm ²	5.4Kg/cm ²	400%
老化後	3.0	6.3	300	2.8	4.5	260
保持率 ^{***}	107%	91%	91%	140%	83%	65%

(注) ^{***} 保持率(%) = $\frac{\text{老化後の値}}{\text{老化前の値}} \times 100$

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和